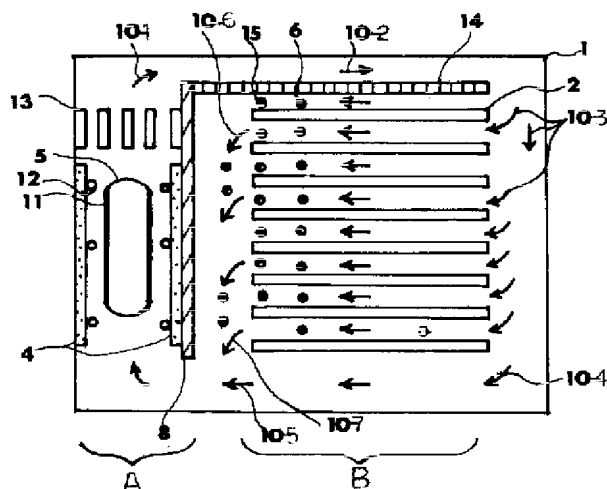


(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成11年(1999)6月2日

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 16 頁)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線を光源として用いる清浄化手段を有する基材又は基板が収納される収納空間の清浄化方法において、該収納空間内に該空間内の気体の対流による流れを促進するための誘導手段を設けることを特徴とする収納空間の清浄化方法。

【請求項2】 前記清浄化手段が、光電子による粒子状物質の荷電・捕集、光触媒によるガス状汚染物質の除去、又は紫外線照射による除電の内の1種類以上であるか、又は、これらとイオン交換繊維によるガス状汚染物質の除去を組合せて用いることを特徴とする請求項1記載の収納空間の清浄化方法。

【請求項3】 前記誘導手段が、仕切り板であることを特徴とする請求項1又は2記載の収納空間の清浄化方法。

【請求項4】 基材又は基板が収納される収納空間と、該収納空間に清浄気体を送る紫外線を光源として用いる清浄化手段とを有する収納空間の清浄化装置において、該収納空間内に該空間内の気体の対流による流れを促進するための仕切り板と、前記清浄化手段として、光電子による粒子状物質の荷電・捕集部、光触媒によるガス状汚染物質の除去部、又は紫外線照射による除電部の内の1種類以上の手段、又は、これらとイオン交換繊維によるガス状汚染物質の除去部を組合せた手段とを備えることを特徴とする収納空間の清浄化装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、収納空間の清浄化に係り、特に半導体、液晶、精密機械工業などの先端産業における原料、半製品、製品の基材や基板を収納し、該基材や基板表面の微粒子やガス状物質による汚染を防止する収納空間の清浄化方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のクリーンルームにおける空気清浄を、半導体製造工場における空気清浄を例に、図9を用いて説明する。図9において、外気21は先ずプレフィルタ22で粗粒子が除去され、次いで空調機23で空調され、中性能フィルタ24で除塵される。次に、クリーンルーム25の天井部に設置されたHEPAフィルタ（高性能フィルタ）26で微細な粒子が除去され、クリーンルーム25はクラス100～1,000が維持される（「洗浄設計」p.11～24、Summer 1988）。27₁、27₂はファン、矢印は空気の流れを示す。従来のクリーンルームにおける空気清浄は、微粒子除去を目的としているので、図9のように構成されている。このような構成では、微粒子除去には効果的であるが、ガス状有害成分の除去には効果がない。

【0003】ところで、今後半導体産業では製品の高品質化、精密化が益々進み、これに伴いガス状物質が汚染物として関与する。即ち、従来は微粒子除去のみで十分

であったのが、今後は、ガス状物質（ガス状有害成分）の制御が重要となってくる。そして、前記図9に示した、従来のクリーンルームのフィルタでは、微粒子のみしか除去されず、外気からのガス状有害成分は、除去されずにクリーンルームに導入されてしまうので問題になる。即ち、クリーンルームにおいては、微粒子（粒子状物質）や、今までの除塵フィルタ（例、HEPA、ULPAフィルタ）では捕集、除去されず、クリーンルーム内に導入されてしまう自動車の排気ガス、民生品として広く使用されている高分子樹脂製品からの脱ガスなどに起因する炭化水素（H.C）、NO_x、SO_x、KCl、HFのような酸性ガス、NH₃、アミンのような塩基性（アルカリ性）ガスなどのガス状物質が、ガス状有害成分として問題となる。

【0004】この内、H.Cはガス状有害成分として通常の空気（室内空気及び外気）中の極低濃度のものが汚染をもたらすので、除去する必要がある。また、最近ではクリーンルームの構成材や使用器具（ウェハ、キャリアボックス）の高分子樹脂類からの脱ガスがH.C発生源として問題となっている。（（社）日本機械工業連合会、平成6年度報告書、平成7年3月、p.41～49、1995）。これらのガス状物質は、クリーンルーム内における作業で発生したものも問題となる。即ち、該ガス状物質の起因として通常のクリーンルームでは、外気から導入されたガス状物質（クリーンルームでのフィルタでは、ガス状物質は除去できないので、外気中のガス状物質は導入されてしまう）に、前記のクリーンルーム内で発生したガス状物質が加わるので、外気に比べてクリーンルーム中のガス状物質は高濃度となり、ウェハ基材や基板を汚染する。

【0005】即ち、上記の汚染物質（微粒子、ガス状有害成分）がウェハ、半製品、製品の基板表面に付着すれば、微粒子は、基板表面の回路（パターン）の断線や短絡を引き起こし欠陥を生じさせる。また、ガス状物質として、^① H.Cは、ウェハ（基板）表面に付着すると、接触角の増加をもたらす、H.Cは基板とレジストとの親和性（なじみ）に影響を与える。そして、親和性が悪くなるとレジストの膜厚に悪影響を与えたり、基板とレジストとの密着性に悪影響を与える（空気清浄、第33巻、第1号、p.16～21、1995）。^② SO_xは、酸化膜絶縁不良を引き起こす。^③ NH₃は、アンモニウム塩の生成などをもたらす、ウェハにくもり（解像不良）を引き起こす（リアライズ社、最新技術講座、資料集、半導体プロセスセミナー、1996年10月29日、p.15～25、1996）。このような原因により、これらのガス状汚染物質は、半導体製品の生産性（歩留り）を低下させる。

【0006】特に、ガス状有害成分としての上記のガス状物質は上述の発生起因により、また最近では省エネの観点でクリーンルーム空気の循環を多くして用いるの

で、クリーンルーム中のガス状物質の濃度は濃縮され、外気に比べかなりの高濃度となっており、基材や基板に付着し、該表面を汚染する。この汚染の程度は、基材や基板の接触角で表わすことができ、汚染が激しいと接触角が大きい。接触角が大きい基材や基板は、その表面に成膜しても膜の付着強度が弱く（なじみが悪い）、歩留りの低下をまねく。ここで、接触角とは水によるぬれの接触角のことであり、基板表面の汚染の程度を示すものである。即ち、基板表面に疎水性（油性）の汚染物質が付着すると、その表面は水をはじき返してぬれにくくなる。すると基板表面と水滴との接触角は大きくなる。従って接触角が大きいと汚染度が高く、逆に接触角が小さいと汚染度が低い。

【0007】特に、最近省エネの点でクリーンルームの空気を循環使用するため、クリーンルーム内のガス状有害成分は徐々に高まってしまい、基材や基板を汚染することになる。このような背景に対し、本発明者らは下記（1）～（3）に例示する密閉空間において、光電子、光触媒、イオン交換繊維を用いる清浄方法や装置を提案してきた。

（1）微粒子（粒子状物質）の汚染に対しては、光電子を用い、微粒子を荷電し、荷電微粒子を電極材などにより捕集・除去する方法及び装置（例、特公平8-211号、特公平7-121369号公報）。

（2）ガス状物質の汚染に対しては、光触媒やイオン交換繊維を用い、除去する方法及び装置（例、特開平9-168722号、特開平9-205046号公報）。

（3）微粒子のガス状物質の同時除去方法や装置（特開平1-266864号、特開平7-57981号、特開平8-261536号公報）。

これらの方法や装置は、適用先の種類や装置の形状、構造、基材や基板の空間への収納方法などによっては効果的であるが、装置の種類や基材や基板の空間への収納方法によっては、改良の余地があった。

【0008】次に、この改良点について、本発明者がすでに提案した有機性ガスの防止（特開平9-168722号公報）を例に述べる。図10は、ウェハストック1の概略構成図である。ストック1には、ウェハ2が収納されている。ストック1には、その壁材3の一部に光触媒4が設置され、光触媒4には、紫外線ランプ5からの紫外線が照射されている。ストック1は、その構成部にパッキン材（プラスチック）、シール材を使用しているので、ウェハ上に付着すると接触角の増加をもたらす、極微量の有機性ガス6が発生するが、光触媒4により処理され、無害化ガス7に変換される。ここで、8は遮光材であり、紫外線ランプ5からの紫外線がウェハ2（半製品で紫外線に敏感なもの）に照射されるのを防ぐためのものである。

【0009】9は、光触媒4への紫外線ランプ5からの紫外線を効率良く照射するための反射面である。ここで

の有機性ガス6は、紫外線ランプ5の光触媒4への照射により生ずる光触媒4による有機性ガス6の処理空間部Aの上下間のわずかな温度差により引き起こされる気流 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ によって、処理空間部Aに送られ、無害化ガスに変換される。また、一方このような構成では、上記の気流の他にも 10^{-6} 、 10^{-7} の気流が生じてしまい、該気流は有機性ガス6の処理（移動）のためには利用されず無駄である。従って、このような構成による清浄化では、該気流 10^{-6} 、 10^{-7} が生じないよう改良の余地があった。

【0010】また、先端産業においては、製品の商品化、精密化が年々進み、一方において効率の良い生産（コスト低減化）が求められている。それに伴い、Siウェハやガラス基板のサイズが大きくなっている。すなわち、該基板のサイズが大きくなると、図10のように基板を横置きにする場合が多くなる（大型基板をたて置きにすると操作性や悪い）ことから、前記の気流の適正化を行うことは紫外線を用いる収納空間の清浄化を効果的に行う上で重要である。また、今後の先端産業では、前記のごとくコストの低減化が求められていることから、局所清浄化（ミニエンバイロメント）が急速に広まっている。しかし、局所清浄化においては、高分子材料の使用が多くなるので、これらの材料からの有機性ガスの発生による汚染を効果的に防止する方式の出現が期待されていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記した従来技術に鑑み、基材や基板に対する汚染を効果的に防止することができる収納空間の清浄化方法と装置を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、紫外線を光源として用いる清浄化手段を有する基材又は基板が収納される収納空間の清浄化方法において、該収納空間内に該空間内の気体の対流による流れを促進するための誘導手段を設けることを特徴とする収納空間の清浄化方法としたものである。前記方法において、清浄化手段は、光電子による粒子状物質の荷電・捕集、光触媒によるガス状汚染物質の除去、又は紫外線照射による除電の内の1種類以上であるか、又は、これらとイオン交換繊維によるガス状汚染物質の除去を組合せて用いることができ、また、前記誘導手段としては仕切り板を用いることができる。また、本発明では、基材又は基板が収納される収納空間と、該収納空間に清浄気体を送る紫外線を光源として用いる清浄化手段とを有する収納空間の清浄化装置において、該収納空間内に該空間内の気体の対流による流れを促進するための仕切り板と、前記清浄化手段として、光電子による粒子状物質の荷電・捕集部、光触媒によるガス状汚染物質の除去部、又は紫外線照射による除電部の内の1種類以上の手

段、又は、これらとイオン交換繊維によるガス状汚染物質の除去部を組合せた手段とを備えることとしたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、次の5つの知見に基づきなされたものである。

(1) 紫外線を用いる基材や基板が収納される密閉空間の清浄化は、ファンを用いずに効果的に清浄化できる長所がある。これは従来のファンを用いる清浄化の問題点、即ちファンからのガス状汚染物質や粒子状物質の汚染物発生の問題が、本方式ではないために、超クリーンな空間が効果的に得られる。この方式は紫外線照射により生ずるわずかな温度差により、密閉空間内の気体が流動し、それにより該空間中の汚染物質が順次汚染物質の処理空間部へ送られ処理されるものである。(1) エアロゾル研究、第8巻、第4号、p. 315~324、1993、2) Proceedings of the 12th ISCC in Yokohama、p. 117~122、1994、3) 特開平9-168722号、特開平9-205046号公報)

(2) 前記の清浄化では、基材や基板が密閉空間に収納されており、生じた気流(清浄化気体の流れ)を如何に基材や基板上に通すことができるかが、効果的に清浄化を行う上での重要な点である。即ち、密閉空間内に基材や基板の清浄化に役立たない流れ(バイパス)を生じさせないことが、効果的に清浄化を行う上での課題と言える。

【0014】(3) 上記の課題は、ウェハやガラス基板は、今後該基板のサイズが大型化していくので、従来のたて置きから、横置きになるため、一層重要となる。即ち、従来のたて置きでは気流は上から下に流れていくので、自然現象に任せておけば、効果的に清浄化された。一方横置きの場合、気流は温度差や抵抗に依存してしまうので、横置きの気流は自然現象に任せただけでは均一に得ることが難しい。

(4) 上記の課題に対して、基材や基板の収納空間に流れを誘導するため(有効利用するため)の仕切り板(障害板、邪魔板)を設置することにより解決できる。

(5) 上記密閉空間の清浄化方法として、光電子による方法、光触媒による方法、紫外線照射により除電する方法及び、それらとイオン交換繊維による方法を組合せて用いることにより好適に行うことができる。

【0015】次に、本発明の構成を詳細に説明する。気流の誘導手段である仕切り板(障害板、邪魔板)は、清浄化手段に用いる紫外線照射により生じた空気の流れを、有効利用すべく、基材や基板の汚染防止のために、基材や基板上(その近傍)に送るためのものであり、適宜の材料、形状のものを用いることができる。仕切り板の形状や位置、個数は、装置の種類、形状や、基材、基板の形状、大きさ、紫外線源の位置、要求性能等により、1個所あるいは複数個所に設置を予備試験を行い決

めることができる。一般的には、清浄化空間の上部及び/又は中央部に、気流が基材や基板上に送られるように1個所以上に設置すれば良い。

【0016】次に、各清浄化手段の構成について説明する。

(1) 光電子による方法

光電子による方法は、粒子状物質(微粒子)の除去に効果的である(前記1)エアロゾル研究、及び2) Proceedings of the 12th ISCC in Yokohama 参照)。そして、該光電子による方法は、本発明者らが既に提案したものを適宜に用いることができる(例えば、特公平6-74909号、特公平8-211号、特公平7-121369号、特公平8-22393号各公報参照)。光電子の放出に用いる光電子放出材は、紫外線の照射により光電子を放出するものであれば何れでも良く、光電的な仕事関数が小さなもの程好ましい。効果や経済性の面から、Ba, Sr, Ca, Y, Gd, La, Ce, Nd, Th, Pr, Be, Zr, Fe, Ni, Zn, Cu, Ag, Pt, Cd, Pb, Al, C, Mg, Au, In, Bi, Nb, Si, Ti, Ta, U, B, Eu, Sn, P, Wのいずれか、又はこれらの化合物又は合金又は混合物が好ましく、これらは単独で又は2種以上を複合して用いられる。複合材としては、アマルガムの如く物理的な複合材も用い得る。

【0017】例えば、化合物としては酸化物、ほう化物、炭化物があり、酸化物にはBaO, SrO, CaO, Y₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃, ThO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, ZnO, CuO, Ag₂O, La₂O₃, PtO, PbO, Al₂O₃, MgO, In₂O₃, BiO, NbO, BeOなどがあり、またほう化物には、YB₆, GdB₆, LaB₆, NdB₆, CeB₆, EuB₆, PrB₆, ZrB₂などがあり、さらに炭化物としてはUC, ZrC, TaC, TiC, NbC, WCなどがある。また、合金としては黄銅、青銅、リン青銅、AgとMgとの合金(Mgが2~20wt%)、CuとBeとの合金(Beが1~10wt%)及びBaとAlとの合金を用いることができ、上記AgとMgとの合金、CuとBeとの合金及びBaとAlとの合金が好ましい。酸化物は金属表面のみを空气中で加熱したり、或いは薬品で酸化することによっても得ることができる。

【0018】さらに他の方法としては、使用前に加熱し、表面に酸化層を形成して長期にわたって安定な酸化層を得ることもできる。この例としては、MgとAgとの合金を水蒸気中で300~400℃の温度の条件下で、その表面に酸化膜を形成させることができ、この酸化薄膜は長期間にわたって安定なものである。これらの物質は、バルク状(固体状、板状)で、また適宜の母材(支持体)へ付加して使用できる(特開平3-108698号公報)。例えば、紫外線透過性物質の表面又は該

表面近傍に付加する（特公平7-93098号公報）こともできる。付加の方法は、紫外線の照射により光電子が放出されれば何れでも良い。例えば、ガラス板上へコーティングして使用する方法、他の例として板状物質表面近傍へ埋込んで使用する方法や、板状物質上に付加し更にその上に別の材料をコーティングして使用する方法、紫外線透過性物質と光電子を放出する物質を混合して用いる方法等がある。また、付加は、薄膜状に付加する方法、網状、線状、粒状、島状、帯状に付加する方法等適宜用いることが出来る。

【0019】光電子を放出する材料の付加の方法は、適宜の材料の表面に周知の方法でコーティング、あるいは付着させて作ることができる。例えば、イオンプレーティング法、スパッタリング法、蒸着法、CVD法、メッキによる方法、塗布による方法、スタンプ印刷による方法、スクリーン印刷による方法を適宜用いることができる。薄膜の厚さは、紫外線又は放射線照射により光電子が放出される厚さであれば良く、 5Å ～ $5,000\text{Å}$ 、通常 20Å ～ 500Å が一般的である。母材の使用形状は、板状、プリーツ状、円筒状、棒状、線状、網状、繊維状、ハニカム状等があり、表面の形状を適宜凹凸状とし使用することが出来る。また、凸部の先端を先鋭状あるいは球面状とすることも出来る（特公平6-74908号公報）。

【0020】母材への薄膜の付加は、本発明者が既に提案したように、1種類又は2種類以上の材料を1層又は多層重ねて用いることができる。即ち、薄膜を適宜複数（複合）で使用し、2重構造あるいはそれ以上の多重構造とすることができる（特開平4-152296号公報）。これらの最適な形状や、紫外線の照射により光電子を放出する材料の種類や付加法、薄膜厚は、装置の種類、規模、形状、光電子放出材の種類、母材の種類、後述電場の強さ、かけ方、効果、経済性等で適宜予備試験を行い決めることが出来る。前記光電子放出材を母材に付加して使用する場合は母材は、前記した紫外線透過性物質の他にセラミック、粘土、周知の金属材がある。また、後述の光源の表面に上記光電子放出材を被覆（光源と光電子放出材を一体化）して行うこともできる（特開平4-243540号公報）。

【0021】後述光触媒との一体化を行うこともできる（特願平8-132563号）。この形態は、光触媒により、光電子放出材の長期安定化（光電子放出材への影響物質があっても除去できる）、や共存するガス状汚染物質の除去ができるので、利用先（装置、種類）によっては好ましい。光電子放出材への紫外線の照射による光電子の発生は、光電子放出材（負極）と、後述の電極（正極）間に電場（電界）を形成して行くと、光電子放出材からの光電子が効果的に起こる。電場の形成方法（構造）としては、荷電部の形状、構造、適用分野、装置の種類或いは期待する効果（精度）等によって適宜選

択することが出来る。電場の強さは、光電子放出材や母材への付加の種類等で適宜決めることが出来、このことについては本発明者の別の発明がある。電場の強さは、一般に $0.1\text{V}/\text{cm}$ ～ $2\text{kV}/\text{cm}$ である。

【0022】次に、紫外線の照射のための照射源について述べる。紫外線源は、通常、水銀灯、水素放電管、キセノン放電管、ライマン放電管などを適宜使用出来る。光源の例としては、殺菌ランプ、ブラックライト、蛍光ケミカルランプ、UV-B紫外線ランプ、キセノンランプがある。この内、殺菌ランプ（波長： 254nm ）は、粒子状物質に共存する浮遊菌類、微生物類などに殺菌（滅菌）作用があることから好ましい。即ち、紫外線源として殺菌ランプを用いることにより、粒子状物質の捕集・除去と同時に、殺菌作用を付加できるので、利用先（装置種類）によっては好ましい。

【0023】次に、電極について説明する。電極は、前記の光電子放出材から光電子の発生を効果的に起こすために、光電子放出材（負極）の対向側に設置し、電極（正極）との間に電場を形成する。電極材やその形状は、該電場を形成できるものであれば何れでも良い。材質は、不純物などの発生がなく、導電性の材料であれば何れでも用いることができ、例えば、SUS、Cu-Zn、Wがある。形状は、板状、プリーツ状、円筒状、棒状、線状、繊維状、網状、ハニカム状があり、装置や光電子放出材の種類や形状、規模により、適宜予備試験を行い決めることができる。

【0024】次に、荷電粒子状物質を捕集する捕集材（集じん材）について説明する。該捕集材は、その前方の粒子状物質の荷電部で荷電された、荷電粒子状物質の捕集・除去を行う目的で用いる。該捕集材は、荷電粒子状物質を確実に捕集するものであれば良く、周知の荷電微粒子捕集材であれば何れでも使用できる。通常の荷電装置における集じん板、集じん電極各種電極材や静電フィルター方式が一般的であるが、スチールウール電極、タングステンウール電極のような捕集部自体が電極を構成するウール状構造のものも有効である。エレクトロック材も好適に使用できる。また、本発明者がすでに提案したイオン交換フィルタ（又は繊維）を用いて捕集する方法も有効である（特公平5-9123号、特公平6-87997号各公報）。光電子による方法においては、その構成材である紫外線ランプ、光電子放出材、電極材を一体化（ユニット化）し、被清浄空間へ設置して行うこともできる（特公平8-22393号）。

【0025】（2）光触媒による方法
光触媒は、ガス状汚染物質として酸性ガス、アルカリ性ガス、有機性ガス（炭化水素）、特に有機性ガスの除去に効果的である（第15回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集、p.309-314、1997）。光触媒による方法は、本発明者がすでに提案したものを適宜に用いることができる（例、特開平9

—168722号、特開平9-205046号各公報）。光触媒は、下記光触媒材料が紫外線照射により、光触媒作用を発揮するものである。光触媒は、通常、半導体材料が効果的であり、容易に入手出来、加工性も良いことから好ましい。効果や経済性の面から、Se, Ge, Si, Ti, Zn, Cu, Al, Sn, Ga, In, P, As, Sb, C, Cd, S, Te, Ni, Fe, Co, Ag, Mo, Sr, W, Cr, Ba, Pbのいずれか、又はこれらの化合物、又は合金、又は酸化物が好ましく、これらは単独で、また2種類以上を複合して用いる。

【0026】例えば、元素としてはSi, Ge, Se、化合物としてはAlP, AlAs, GaP, AlSb, GaAs, InP, GaSb, InAs, InSb, CdS, CdSe, ZnS, MoS₂, WTe₂, Cr₂Te₃, MoTe, Cu₂S, WS₂、酸化物としてはTiO₂, Bi₂O₃, CuO, Cu₂O, ZnO, MoO₃, InO₃, Ag₂O, PbO, SrTiO₃, BaTiO₃, Co₃O₄, Fe₂O₃, NiOなどがある。光触媒の固定化は、適宜の材料（母材）に蒸着法、スパッタリング法、焼結法、ゾルゲル法、塗布による方法、焼付け塗装による方法など、周知の付加方法を適宜に用いることができる。付加の形状は、薄膜状、線状、網状、帯状、くし状、粒状、島状などを後述母材などにより適宜に選択し、用いることができる。上記TiやZnは、例えば板状Tiを酸化することにより、光触媒とすることができるので、装置の種類によっては好適に使用できる。

【0027】光触媒の固定化の例として、光触媒を母材として、公知の導電性材料、例えばSUS、Cu-Zn、Al、又はセラミック、フッ素樹脂、ガラスあるいはガラス状物質の表面へコーティングしたり、光触媒を板状、粒状、島状、線状、網状、膜あるいは繊維状などの適宜の材料にコーティングしたり、あるいは包み、又は挟み込んで固定して用いてもよい。例として、ゾルゲル法によるガラス板への二酸化チタンのコーティングがある。光触媒は、粉体状のままでも用いることが出来るが、焼結、蒸着、スパッタリングなどの周知の方法で適宜の形状にして用いることができる。また、光触媒作用の向上のために、上記光触媒にPt, Ag, Pd, RuO₂, Co₃O₄の様な物質を加えて使用することも出来る。該物質の添加は、光触媒作用が促進されるので好ましい。これらは、1種類又は複数組合せて用いることができる。通常、添加量は、光触媒に対して、0.01～10重量%であり、適宜添加物質の種類や要求性能などにより、予備試験を行い適正濃度を選択することができる。

【0028】添加の方法は、含浸法、光還元法、スパッタ蒸着法、混練法など周知手段を適宜用いることができる。光触媒の清浄化装置への設置は、紫外線源からの紫

外線が効果的に照射される位置、設置方法であれば何れでも良い。例えば、(1)前記光電子放出材との一体化（特願平8-132563号）があり、例を挙げると、前記母材上への光電子を放出する物質と光触媒とを付加する方法、光電子を放出する物質上へ光触媒を付加する方法、光触媒上へ光電子を放出する物質を付加する方法がある。他の例として、(2)前記電場用電極材との一体化（特願平8-231290号）があり、例を挙げると、SUS材へ網状あるいは島状に光触媒を付加（SUSが正極）する方法、セラミックへ膜状に光触媒を付加し、目のあらい網状のSUS材で挟み込む（SUSが正極）方法、(3)空気の流れる空間中への光触媒の設置方法、(4)紫外線ランプ上へ被覆する方法（特願平8-31231号）等があり、利用先、装置のタイプ、処理空気の条件（濃度）、要求性能等により、適宜予備試験を行い、決めることができる。

【0029】紫外線源は、前記光電子放出用のものを同様に使用できる。また、本発明者がすでに提案したように、光電子による方法と光触媒による方法を一体化して行くと、簡易な構成により粒子状物質とガス状汚染物質の同時除去ができることから利用先（装置の種類）によっては好ましい(1)第14回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集、p. 201-204、1996、2)第15回予稿集、p. 309-314、1997、3)特開平1-266864号、特願平8-352382号)。

【0030】(3)紫外線照射による中和による方法空間への紫外線照射は、帯電粒子状物質（帯電微粒子）や空間内に収納した電位が高い基材や基板の除電（電位を失くする）に効果的である。紫外線照射による中和は、既に本発明者らが提案したものを適宜に利用できる（特公平6-45092号）。該中和法は、帯電微粒子が存在する気体を、紫外線を照射することによる陽イオン化と、光電子放出材に紫外線を照射することによる光電子発生とにより処理することとしたもの、また密閉空間内に収納した電位が高い基材や基板を中和することとしたものにおいて、紫外線源及び該紫外線の照射により光電子を放出する光電子放出材と、気体中に陽イオンを発生させる紫外線源とを処理空間中に備えたこととしたものである。

【0031】上記において、光電子（陰イオン）の放出量を調整するために処理空間中に電場を発生させるための電場用電極を設けるのがよい。そして、電場による光電子放出量と、紫外線の波長及び／又は強度による陽イオン発生量とを同時に又は別個に制御して、中和工程でのイオンバランスを調整することができる。また、紫外線源は、直接イオン化用と光電子放出用を別々に設けても良いが、低波長UVと適当な光電子放出材を選定すれば兼用しても良い。直接イオン化工程と光電子処理工程を同一の処理容器で行っても、別々に行っても、両工程

のいずれが先でも後でも良い。

【0032】中和状態は、入口微粒子や入口気体の正・負の電荷量に対する光電子放出量（陰イオン）と、紫外線の波長・強さによる陽イオン発生量のバランスにより決めることができる。すなわち、前者（光電子放出量）が相対的に多い程負に傾き、逆に後者（陽イオン発生量）が相対的に多い程正に傾く。これらのバランス、即ち光電子放出量と陽イオン発生量のバランスは、入口微粒子や気体の電荷状態及び希望する中和の程度により、適宜予備試験等を行って決めることができる。例えば、陰イオンの相対割合を多くしたい場合は、一般的には電場を強くするか、あるいは電場を強くし、更に波長の長い紫外線を用いると効果的である。一方、陽イオンを多くしたい場合は、上記の電場を弱くするか、あるいは電場を弱くし、更に波長の短い紫外線を用いるか、又は媒体ガスをイオン化が容易なガス、例えば N_2 、Ar等に変更すると効果的である。ここで用いる光電子放出材、電場用電極材は、前記「光電子による方法」におけるそれぞれの材料を用いることができる。

【0033】(4)イオン交換繊維による方法
イオン交換繊維は、ガス状汚染物質として、 SO_2 、 NO_x のような酸性ガス、 NH_3 、アミン類のようなアルカリ性ガスの除去に効果的である。このようなイオン交換繊維について説明すると、これは天然繊維もしくは合成繊維又は、これらの混合体等の支持体表面に陽イオン交換体もしくは陰イオン交換体、又は陽イオン交換基と陰イオン交換基を併有するイオン交換体を支持させたものであり、その方法としては繊維状の支持体に直接支持させてもよく、織物状、編物状又は植毛状の形態にしたのち、これに支持させることもできる。いずれにしても最終的にイオン交換体を支持した繊維となっていればよい。本発明に用いる、イオン交換繊維の製法として、グラフト重合特に放射線グラフト重合法を利用して製造したイオン交換繊維が好適である。種々の材質及び形状の素材を利用することができるからである。さて、前記天然繊維としては羊毛、絹等が適用でき、合成繊維としては炭化水素系重合体を素材とするもの、含フッ素系重合体を素材とするもの、あるいはポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、セルロース、酢酸セルロースなどが適用できる。

【0034】前記炭化水素系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブテン等の脂肪族系重合体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン等の芳香族系重合体、ポリビニルシクロヘキサン等の脂環式系重合体あるいはこれらの共重合体が用いられる。また、前記含フッ素系重合体としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-四フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体等が用いられる。いずれにしても、前記支持

体としてはガス流との接触面積が大きく、抵抗が小さい形状で、容易にグラフト化が行え、機械的強度が大で、繊維くずの脱落、発生や熱の影響が少ない材料であれば良く、使用用途、経済性、効果等を考慮して適宜に選択出来るが通常、ポリエチレンが一般的でありポリエチレンやポリエチレンとポリプロピレンとの複合体が特に好ましい。

【0035】次に、前記イオン交換体としては、特に限定されることなく種々の陽イオン交換体又は陰イオン交換体が使用できる。例えば、カチオン交換の場合を例にとると、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などの陽イオン交換基含有体、第一級～第三級アミノ基、第四アンモニウム基などの陰イオン交換基含有体、あるいは上記陽及び陰両者のイオン交換基を併有するイオン交換体が挙げられる。具体的には、前記繊維上に例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルベンゼンスルホン酸、スチレン、ハロメチルスチレン、アシルオキシスチレン、ヒドロキシスチレン、アミノスチレン等のスチレン化合物、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルイミダゾール、アクリロニトリルをグラフト重合させた後、必要に応じ硫酸、クロルスルホン酸、スルホン酸などを反応させることにより陽又は陰イオン交換基を有する繊維状陰イオン交換体が得られる。

【0036】また、これらのモノマーはジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ブタジエン、エチレングリコール、ジビニルエーテル、エチレングリコールジメタクリレート、などの2個以上の2重結合を有するモノマーの共存下に繊維上にグラフト重合させてもよい。この様にして、イオン交換繊維が製造される。イオン交換繊維の直径は、1～1000 μm 、好ましくは5～200 μm であり、繊維の種類、用途等で適宜決めることができる。これらのイオン交換繊維の内、陽イオン交換基と陰イオン交換基の用い方は、対象処理気体中の被除去成分の種類や濃度によって決めることができる。例えば被除去成分を予め測定・評価し、それに見合うイオン交換繊維の種類と量を用いれば良い。アルカリ性ガスを除去したい場合は、陽イオン交換基（カチオン交換体）を有するもの、また、酸性ガスを除去したい場合は陰イオン交換基（アニオン交換体）を有するもの、また両者の混合ガスでは陽と陰の両方の交換基を有する繊維を用いることができる。

【0037】イオン交換繊維は本発明者らが先に提案したように、放射線グラフト重合で製造したものをを用いると、特に効果が高いので好ましく、適宜用いることができる（特公平5-9123号、特公平5-67325号、特公平5-43422号、特公平6-24626号公報）。イオン交換繊維は、イオン性物質（成分）の捕集に効果的であり、本発明の対象とする酸性ガスやアルカリ性ガスはイオン性物質と考えられることから、これ

らの物質を効率良く捕集・除去できる。特に、放射線グラフト重合により製造されたイオン交換フィルタ（繊維）は、前記支持体への照射が奥部まで均一になされるため、イオン交換体（アニオン及び／又はカチオン交換体）が広い面積（高密度に付加）に、しっかり（強固）と付加されるので、交換容量が大きくなり、かつ低濃度のイオン性物質が早い速度で高効率に除去できる効果があり、実用的に有効である。また、放射線グラフト重合による製造は、製品に近い形状でできること、室温でできること、気相でできること、グラフト率大にできること、不純物の少ない吸着フィルタができることなどの利点がある。このため、次のような特徴を有する。

【0038】^① 放射線照射によるグラフト重合で製造したイオン交換繊維には、イオン交換体（吸着機能の部分）が均一に多く付加（付加密度が高い）するので吸着速度が速く、かつ吸着量が多い。

② 圧力損失が少ない。本法は、それ自体で清浄化空間部における気体も流動化できないので、密閉空間の一部に前記した紫外線源（紫外線ランプ）の設置を行う方法と併用するのが良い。前記の（１）光電子による方法、（２）光触媒による方法、（３）紫外線照射による中和方法、及び（４）イオン交換繊維による方法は、夫々単独であるいは２つ以上を組合せて用いることができる。即ち、装置種類、形状、要求性能により、適宜予備試験を行い組合せて用いることができるが、（４）のイオン交換繊維による方法は紫外線を光源として用いないので、他の（１）～（３）の方法と組合せて用いるのが良い。

【0039】例えば、（１）微粒子とガス状汚染物質、特にガスが有機性物質であるガスと粒子の同時除去は、光電子による方法と光触媒による方法の組合せ、（２）微粒子とガス状汚染物質、特にガスが塩基性ガス（ NH_3 、アミン）であるガスと粒子の同時除去は、光電子による方法とイオン交換繊維による方法の組合せ、（３）微粒子とガス状汚染物質（有機性ガスと塩基性ガス）のガスと粒子の同時除去は、光電子による方法、光触媒による方法及びイオン交換繊維の組合せ、（４）ガス状汚染物質のみで、有機性ガス、塩基性ガス及び酸性ガス（ NO_x 、 SO_x 等）の同時除去は、光触媒による方法とイオン交換繊維による方法の組合せ、（５）前記（１）～（４）において、さらに除電を行う場合は、夫々に紫外線照射により中和する方法を組合せることにより、達成される。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

本発明の収納空間の清浄化装置の一つを半導体工場におけるウェハキャリアボックスに備えた概略構成図を図１に示す。本工場のウェハは表面が活性であるので、微粒

子はもとより、ガス状汚染物質の影響を大きく受けるので、それらからの汚染防止のために、キャリアボックスが使用されている。図１において、キャリアボックス１は、キャリアボックス中の微粒子とガス状汚染物質として、主に有機性ガス（炭化水素、 H_2C ）の処理（除去）を行う処理空間部Ａ（清浄化手段）、該処理空間部Ａにより清浄化されるウェハ２が収納される収納空間部Ｂより成る。清浄化手段が設置される処理空間部Ａは、微粒子の荷電・捕集を行うための、紫外線ランプ５、該ランプ表面に被覆された光電子放出材１１、光電子放出用の電場用電極材１２、荷電微粒子捕集用の電極材１３と、ガス状汚染物質の除去を行う光触媒４より構成される。

【0041】１４は本発明の誘導手段である仕切り板である。該仕切り板により処理空間部Ａにより清浄化された空気１０₋₁はウェハ２の表面近傍に流れ（気流１０₋₃、１０₋₆、１０₋₇）、これにより、ウェハ２は汚染防止される。すなわち、キャリアボックス１には、キャリアボックスの開閉（ウェハの出し入れ）及びボックス材料やウェハからの発ガス（ウェハ被覆材料からの発ガス）により、ウェハに付着するとウェハの接触角を増加させる有害ガス（ガス状汚染物質）としての炭化水素（ H_2C ）６及びウェハに付着すると断線や短絡を起こすことから欠陥を生じ、歩留まりの低下をもたらす微粒子１５が存在する。該 H_2C ６は、紫外線ランプ５からの紫外線が照射された光触媒４による光触媒作用により分解され、接触角を増加させない形態に変換される。また、微粒子（粒子状物質）１５は、図１の紫外線ランプ５が照射された光電子放出材１１から放出される光電子により荷電され、荷電微粒子となり、該荷電微粒子は荷電微粒子の捕集材として電極１３に捕集され、ウェハの存在する収納空間部Ｂは超清浄化される。

【0042】キャリアボックス１中の H_2C ６及び微粒子１５の処理空間部Ａへの移動は、該処理空間部Ａ中の紫外線ランプ５の照射により生ずる該処理空間部Ａの上下のわずかな温度差で引き起こされる気体の流れ（図１中、１０₋₁～１０₋₇）による。ここでは、ガス状汚染物質としての NH_3 も光触媒により同様に除去される。このようにして、キャリアボックス内の空気中のウェハにとって有害なガス状汚染物質及び微粒子は処理され、キャリアボックス内空気は、ウェハなど基板を収納しておく、接触角が増加しない（ H_2C 濃度：０．０１ppm以下、 NH_3 濃度：１ppb以下）、かつ、クラス１よりも超清浄な空間が保持される。ウェハなどの基板は、接触角が増加しないので、該基板表面に成膜した場合、付着力が強くなり成膜できる効果がある（空気清浄、第３３巻、第１号、p. 16～21、1995）。

【0043】実施例１では、有害なガス及び微粒子の処理のための処理空間部Ａを、被清浄空間に一個所設置した場合であるが、適用先、被清浄空間の大きさ、形状、

要求性能などによっては、複数個所設置して実施できることは言うまでもない。また、図1中、8は遮光材であり、紫外線ランプ5からの紫外線がウェハ2に直接照射されるのを防ぐためのものである。ここで紫外線ランプは、殺菌ランプ、光電子放出用の電場は $50\text{V}/\text{cm}$ 、荷電粒子捕集用の電場は $700\text{V}/\text{cm}$ 、光触媒は TiO_2 であり、 Ti 材に TiO_2 を被覆したものである。

【0044】実施例2

図2は、実施例1において、本発明の仕切り板14を、収納空間部Bの中央部に設置したものである。図2において、実施例1の図1と同一符号は、同じ意味を示し、同様に処理空間部Aにより清浄化された空気 10_{-1} は、ウェハ2の表面近傍に流れ（気流 10_{-6} 、 10_{-3} 、 10_{-7} ）、これによりウェハ2は汚染防止される。

【0045】実施例3

半導体工場において、本発明の別の収納空間の清浄化装置を備えたウェハキャリアボックス（以後、キャリアボックス）1を、図3に示す。本ウェハは、微粒子の付着が特に問題となるので、微粒子に対する汚染防止のために、キャリアボックス1が使用されている。キャリアボックス1の空気清浄は、キャリアボックス1の片側に設置された紫外線ランプ5、光電子放出材11、光電子放出用の電場用電極材12、荷電微粒子捕集用の電極材13より成る処理空間部Aより実施される。14は、本発明の仕切り板である。該仕切り板により、処理空間部Aにより清浄化された空気 10_{-1} は、ウェハ2の表面近傍に流れ（気流 10_{-3} 、 10_{-6} 、 10_{-7} ）、これによりウェハ2は汚染防止される。

【0046】すなわち、キャリアボックス1には、キャリアボックスの周囲（ウェハの出し入れ）によるクリーンルーム空気の導入により、微粒子15が存在する。該微粒子15は、紫外線ランプ5から紫外線が照射された光電子放出材11から放出される光電子により荷電され、荷電微粒子となり、該荷電微粒子は荷電微粒子の捕集材としての電極材13に捕集され、ウェハ2の存在する収納空間部Bは超清浄化される。キャリアボックス中の微粒子15の処理空間部Aへの移動は、該処理空間部A中の紫外線ランプ5の照射により生ずる該処理部Aの上下のわずかな温度差により引き起こされる気体の流れ（図3中 $10_{-1} \sim 10_{-7}$ ）による。このようにして、キャリアボックス内の微粒子は除去され、クラス1よりも超清浄な空間が保持される。図3において、実施例1の図1の符号と同じものは同じ意味を示す。

【0047】実施例4

図4は、実施例3の図3において、本発明の仕切り板14を、清浄化空間部Bの中央部に設置したものである。図4において、実施例3の図3と同一符号は、同じ意味を示し、同様に処理空間部Aにより清浄化された空気 10_{-1} は、ウェハ2の表面近傍に流れ（気流 10_{-6} 、 10_{-3} 、 10_{-7} ）、これによりウェハ2は汚染防止される。

【0048】実施例5

半導体工場において、本発明の他の収納空間の清浄化装置を備えたウェハキャリアボックス（以後、キャリアボックス）1を図5に示す。本半導体工場では、クラス1のスーパークリーンルーム（スーパークリーンゾーン）を用いているため、微粒子については大きな問題はなく、ウェハはガス状汚染物質、特に H_2C が問題となる。このため、該ガス状汚染物質によるウェハの汚染防止のためキャリアボックス1が使用される。キャリアボックス1の空気清浄は、キャリアボックス1の片側に設置された紫外線ランプ5、光触媒4より成る処理空間部Aより実施される。14は、本発明の仕切り板である。該仕切り板により、処理空間部Aにより清浄化された空気 10_{-1} は、ウェハ2の表面近傍に流れ（気流 10_{-3} 、 10_{-6} 、 10_{-7} ）、これによりウェハ2は汚染防止される。

【0049】すなわち、キャリアボックス1には、キャリアボックスの周囲（ウェハの出し入れ）及びキャリアボックスの材料（高分子材料）やウェハからの発ガス（ウェハ被覆材料からの発ガス）によるガス状汚染物質6として H_2C や NH_3 が存在する。該ガス状汚染物質6は、紫外線ランプ5から紫外線が照射された光触媒4により、分解・除去され、ウェハ2の存在する収納空間部Bは超清浄化される。キャリアボックス1中のガス状汚染物質6の処理空間部Aへの移動は、該処理空間部A中の紫外線ランプ5の照射により生ずる該処理部Aの上下のわずかな温度差により引き起こされる気体の流れ（図5中 $10_{-1} \sim 10_{-7}$ ）による。このようにして、キャリアボックス内のガス状汚染物質は除去され、 H_2C は 0.01ppm 以下、 NH_3 は 1ppb 以下の超清浄空間となる。図5において、実施例1の図1の符号と同じものは同じ意味を示す。

【0050】実施例6

図6は、実施例5の図5において、本発明の仕切り板14を、清浄化空間部Bの中央部に設置したものである。図6において、実施例5の図5と同一符号は、同じ意味を示し、同様に処理空間部Aにより清浄化された空気 10_{-1} は、ウェハ2の表面近傍に流れ（気流 10_{-6} 、 10_{-3} 、 10_{-7} ）、これによりウェハ2は汚染防止される。

【0051】実施例7

図7は、実施例5の本発明のキャリアボックス1の別の形態であり、図5のキャリアボックス1におけるガス状汚染物質6の除去を、イオン交換繊維16を更に加えて行うものである。イオン交換繊維16は、イオン性物質を効率良く捕集することから、ガス状汚染物質として、 NH_3 、アミン、 NO_x 、 SO_x 、 HF 、 HC1 などが問題となる場合に本形態は効果的である。また、図7のように前方でイオン交換繊維による捕集、後方で光触媒を用いる形態は、光触媒が長期間安定して使用できることから、適用先（処理ガス条件、要求性能）によっては

好ましい。これは、長期間運転において生ずる問題として、前記のようなイオン性物質が多い（高濃度）と、特に、 NO_x 、 SO_x は光触媒のみの場合、光触媒により酸化され生成した酸化物が光触媒表面に付着し、その結果光触媒の有効表面積（光触媒としての有効表面積）が減少して性能低下をもたらす場合があるためである。即ち、このように光触媒により酸化され、光触媒表面上に付着する生成物ができる物質を含む場合に、本形態は特に効果的である。

【0052】実施例8

液晶工場において、本発明の別の収納空間の清浄化装置を備えたストック1を図8に示す。本液晶工場では、クラス1のスーパークリーンルーム（スーパークリーンゾーン）を用いているため、微粒子除去は問題となっていない。そのため、ストック1では除電が行われる。すなわち、収納ガラス基板2を、電気的に中和し、汚染物の影響を防ぐ。除電は、ストックの処理空間部Aに設置された紫外線ランプ5、光電子放出材11、該光電子放出材から光電子放出を効果的に行うための電極12により行われる。14は、本発明の仕切り板である。該仕切り板により、処理空間部Aにおいて正イオン、あるいは負イオンを富化された空気 10_{-1} は、ガラス基板2の表面近傍に流れ（気流 10_{-3} 、 10_{-6} 、 10_{-7} ）、これにより該基板2は除電（電位が $\pm 0\text{V}$ ）される。

【0053】すなわち、ストック1におけるガラス基板2は、ストックの開閉による該基板の出し入れにより、ガラス基板2は電位（2,000V）を有してしまう。ここで、ストック1中にはストック1の開閉による侵入やストックの構成材、ガラス基板自体からの極微量の微粒子やガス状汚染物質の発生に起因して汚染物質6、15が存在する。電位が高いガラス基板は、該極微量の微粒子15やガス状汚染物質6が引き寄せられ汚染が生ずる（ガラス基板の汚染が加速される）と考えられるの

ウェハキャリアボックス； 大きさ： 30リットル、
収納ウェハ： 30cm、25枚、

仕切り板； A1板、
紫外線源； 殺菌ランプ、4W、
光電子放出材； 上記殺菌ランプ上にAuを10nm被覆、

【0056】

電極； 光電子放出用： 線状SUS、20V/cm、
荷電微粒子捕集用： 板状SUS、750V/cm、
光触媒； Ti板上に TiO_2 をゾルーゲル法で被覆、
試料ガス； クラス1000の半導体工場のクリーンルームの空気、
微粒子濃度： クラス1,000
非メタン炭化水素濃度： 1.5ppm、
 NH_3 濃度： 50ppb、
微粒子濃度の測定； 光散乱式パーティクルカウンター、
非メタン炭化水素濃度の測定； ガスクロマトグラフ、
 NH_3 濃度の測定； 化学発光法、

尚、微粒子濃度（クラス）は、 1ft^3 中に含まれる

で、本例では、除電を行い基板の汚染防止を図っている。ここでの除電は、紫外線ランプ5からの紫外線の処理空間部Aにおける空気への照射による正イオンの発生と、光電子放出材11への紫外線ランプ5からの紫外線照射による負イオンの発生を行うことで行われる。負イオンの発生は、前記の光電子による方法により発生させた光電子が近傍の O_2 や H_2O に作用し発生する（エアロゾル研究、第8巻、第3号、p.239～248、1993）。

【0054】ここで、処理空間部Aにおける発生正イオン、発生負イオンの濃度やその比率は、ストック1に収納される基板の種類やその履歴、要求性能などにより適宜予備試験を行い、決めることができる。一般に正イオンの発生は紫外線ランプ5の照射強度、負イオンの発生は光電子放出材11と電極12間の電場の強さで制御できる。このようにして、収納空間部Bに収納されたガラス基板2は除電（ $\pm 0\text{V}$ ）され、ストック1中に極微量存在する微粒子15、ガス状汚染物質6からの汚染が防止される。8は、遮光材であり、紫外線ランプ5からの紫外線がガラス基板に直接照射されるのを防ぐためのものである。矢印（ $10_{-1} \sim 10_{-7}$ ）は、紫外線ランプ5の処理空間部Aにおける照射により生ずる該空間部Aの上下のわずかな温度差により引き起こされる気体の流れである。

【0055】実施例9

図1に示したウェハキャリアボックスをクラス1,000の半導体工場に設置し、ウェハを収納した。該キャリアボックスは、内部に図1に示したごとく本発明の仕切り板（図1中14）、空気清浄化手段として光電子による微粒子除去部、光触媒によるガス状汚染物質の除去部を放置しており、下記試料ガスを導入して紫外線照射を行い、キャリアボックス内の微粒子濃度、非メタン炭化水素濃度を測定した。

0.1 μm 以上の微粒子の総個数を示す。

【0057】結果

キャリアボックス内の微粒子濃度、非メタン炭化水素濃度、 NH_3 濃度を仕切り板の有・無について、次に示す。

(1) 微粒子濃度

収納時間（本発明の清浄化の作動時間）に対する微粒子濃度の関係を図11に示す。図11において、本発明のものを○印、比較として仕切り板を除き、同様に清浄化したものを△印、紫外線照射、電圧の印加なしのもの（ブランク）を●印で示す。図11中↓印は不検出（1以下）を示す。

(2) 非メタン炭化水素濃度、 NH_3 濃度

収納時間（本発明の清浄化の作動時間）に対する非メタン炭化水素濃度、 NH_3 濃度の関係を夫々図12、図13に示す。図12、13における○印、△印、●印は、前記図11と同じである。また↓印は不検出（図12：0.01ppm以下、図13：1ppb以下）を示す。また、本キャリアボックスにおける前記非メタン炭化水素の除去効果を確認するために、キャリアボックス収納30分、90分後のウェハ上接触角を測定した（測定法：水滴式接触角計）。

【0058】結果は、いずれも4度であり、初期の値と同じであった。これに対し、クリーンルーム空気に夫々同時間暴露したウェハの接触角は10度であり、本キャリアボックスによる接触角増加防止効果を認めた。更に、非メタン炭化水素の除去を確認するために、クリーンルーム空気暴露のウェハ、本発明の前記清浄化を行わない単なるボックスに収納したウェハ、そして本発明のボックスに収納したウェハ上のフタル酸エステル（DOP、DBP）を調べた。測定法；前記の実験条件の空気に暴露1日後、3日後、5日後のウェハを加熱によりウェハ上の付着物を脱離させ、GC/MS法によりフタル酸エステルを測定した。その結果、クリーンルーム空気暴露のウェハと、本発明の清浄化を行わない単なるボックスに収納したウェハにおいて、いずれもフタル酸エステルを検出した。これに対し、本発明のキャリアボックス（清浄化の作動有り）収納のウェハは、いずれもフタル酸エステルは不検出であった。

【0059】実施例10

実施例9において、光触媒の設置を行わない場合、又は

キャリアボックスの開閉； 24回/日、

試料ガス； 非メタン炭化水素濃度： 1.5ppm（平均）、

NH_3 濃度： 500～700ppb、

SO_2 濃度： 600～800ppb、

NO_x 濃度： 500～600ppb、

基板上接触角の測定； 水滴式接触角計、

結果

連続運転の日数に対するTa/ガラス基板の接触角の関係を図14に示す。図14において、本発明の形態（光触媒の前にイオン交換繊維を備えたもの）を○印、

光電子放出材と電極の設置を行わない場合について、同様に調べた。

結果

(1) 光触媒の設置を行わない場合（光電子による方法のみの場合）

① 微粒子濃度は、図11と同様の結果が得られた。

② 非メタン炭化水素濃度は、90分後で0.7～0.9ppmであり、ほとんど効果を認められなかった。

(2) 光電子放出材と電極の設置を行わない場合（光触媒による方法のみの場合）

① 微粒子濃度は、90分後で500～600個/ft³であり、自然沈降（衝突や沈着による減少）による減少と考えられる。

② 非メタン炭化水素濃度は、図12と同様の結果が得られた。

【0060】実施例11

図7に示したキャリアボックスを、下記試料ガスの雰囲気中で長期間の連続使用を行い、収納基板であるTa被覆/ガラスへの汚染防止効果について該基板の接触角を測定することにより調べた。

ウェハキャリアボックス； 大きさ： 80リットル、

仕切り板； A1板、

紫外線源； 殺菌ランプ、

光触媒； ガラス板上に TiO_2 をゾルーゲル法で被覆、

イオン交換繊維； （アニオン型、カチオン型）

【0061】イオン交換繊維の製造法；

① アニオン交換繊維； 繊維状のポリプロピレンに窒素中で電子線20Mradを照射し、次いでヒドロキシスチレンモノマーとイソプレンを夫々60%及び40%含む溶液に浸漬し、35℃の温度に加熱してグラフト重合反応を行った。反応後、四級アミノ化を行い、アニオン交換繊維を得た。

② カチオン交換繊維； 繊維状のポリプロピレンに窒素中で電子線20Mradを照射し、次いでアクリル酸45%を含む水溶液に浸漬し、35℃の温度に加熱してグラフト重合反応を行った。反応後、水酸化ナトリウム溶液で処理し、カチオン交換繊維を得た。

【0062】

比較として光触媒のみのものを△印、ブランクとして試料ガスにそのまま暴露したものを●印で示す。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、以下のような効果を奏

することができる。

1) 紫外線を用いる基材又は基板が収納される収納空間の清浄化方法において、収納空間内に被処理気体の対流による流れを促進(有効利用)するための仕切り板を設置したことにより、(1) 紫外線照射により生じた気体の流れが、収納空間の汚染物質の移動及び収納空間内に収納された基材や基板の汚染防止のための清浄化された気体の移動に対して効果的となった。即ち、収納空間内の収納基材や基板の汚染防止効果がより迅速で、かつ効果的となった。

2) 前記1)における清浄化手段として、① 光電子による粒子状物質の荷電・捕集、② 光触媒によるガス状汚染物質の除去、③ 紫外線照射による除電、④ イオン交換繊維によるガス状汚染物質の除去のいずれか1種類以上を用いることにより、(1) 用途(装置の仕様)や要求性能により、適宜1種類あるいは複数組み合わせを用いることができるので、実際の現場のニーズに対応した収納空間の清浄方式となった。

【0064】3) 前記より、

(1) 今後、先端産業では局所清浄化(ミニコンバイロメント)が急速に広まるので、高分子材料(プラスチックなどの有機物)の使用に伴う有機性ガスなどのガス状汚染物質の発生に対する対応(対策技術)が求められるが、本発明では、前記のようにガス状汚染物質は効果的に除去されるので、今後の技術の方向と期待されている局所清浄化に好適に使用できた。

(2) 今後、先端産業における基材や基板は、大型化し、それに伴い基材や基板は横にして取扱う方向(横にしてプロセスにおける操作が行われる)にあるが、本発明の仕切り板を有する装置を用いることにより、紫外線を用いる清浄化が効果的にできた。4) 前記より、本発明により清浄化された局所空間では、製品プロセスにおける低コスト化ができたので、適用範囲が広がり、実用性が向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の収納空間の清浄化装置の一つを適用したウェハキャリアボックスの概略構成図。

【図2】本発明の収納空間の清浄化装置の他の一つを適用したウェハキャリアボックスの概略構成図。

【図3】本発明の収納空間の清浄化装置の他の一つを適用したウェハキャリアボックスの概略構成図。

【図4】本発明の収納空間の清浄化装置の他の一つを適用したウェハキャリアボックスの概略構成図。

【図5】本発明の収納空間の清浄化装置の他の一つを適用したウェハキャリアボックスの概略構成図。

【図6】本発明の収納空間の清浄化装置の他の一つを適用したウェハキャリアボックスの概略構成図。

【図7】本発明の収納空間の清浄化装置の他の一つを適用したウェハキャリアボックスの概略構成図。

【図8】本発明の収納空間の清浄化装置の別の一つを適用したストックの概略構成図。

【図9】従来のクリーンルームにおける空気清浄装置の概略構成図。

【図10】従来のウェハストックの概略構成図。

【図11】作動時間(m i n)による微粒子濃度(個/ $f t^3$)の変化を示すグラフ。

【図12】作動時間(m i n)による被メタン炭化水素濃度(p p b)の変化を示すグラフ。

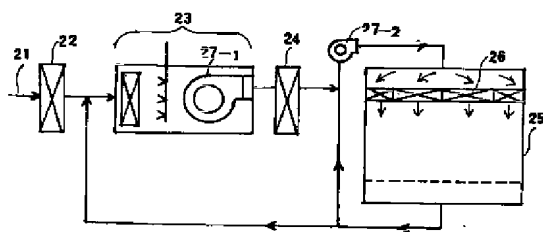
【図13】作動時間(m i n)による NH_3 濃度(p p b)の変化を示すグラフ。

【図14】運転時間の合計(h r)による接触角(度)の変化を示すグラフ。

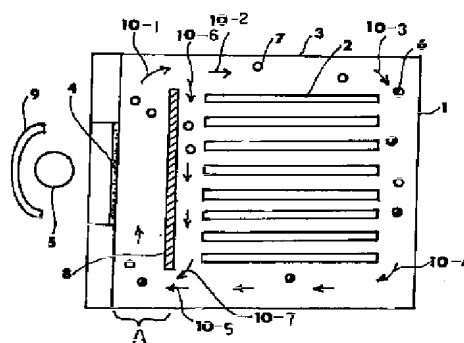
【符号の説明】

1: ウェハキャリアボックス、2: ウェハ、3: 壁材、4: 光触媒、5: 紫外線ランプ、6: 有機性ガス、7: 無害化ガス、8: 遮光材、10₁₋₇: 気流、11: 光電子放出材、12: 光電子放出用電場電極材、13: 捕集用電極材、14: 仕切り板、15: 微粒子、16: イオン交換繊維

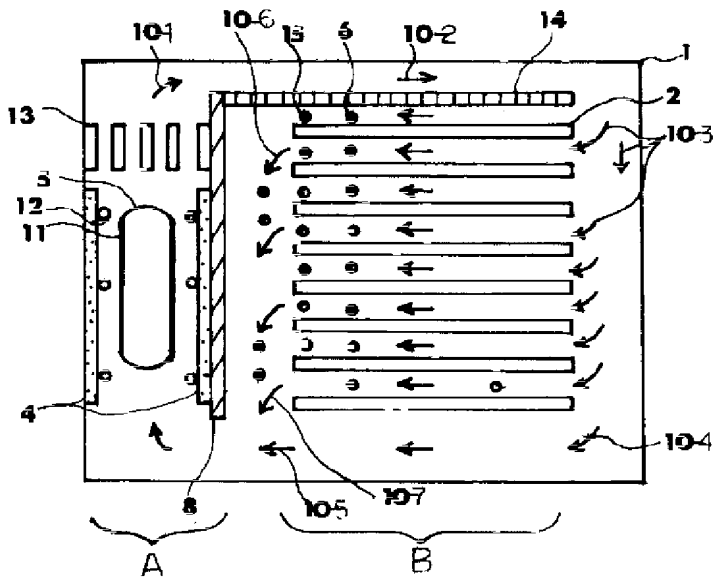
【図9】



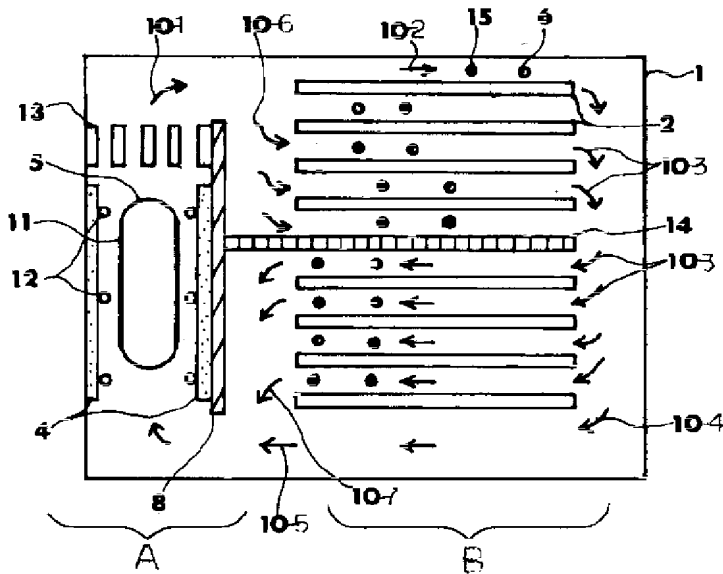
【図10】



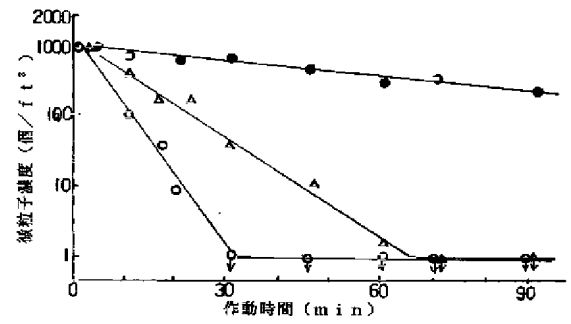
【図1】



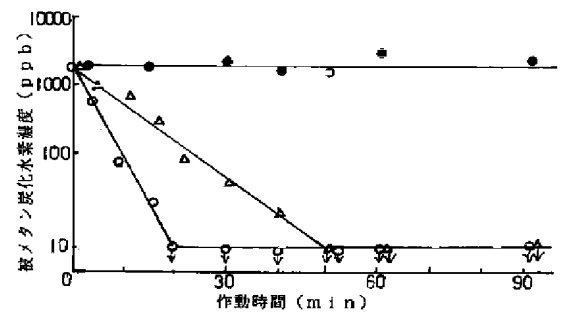
【図2】



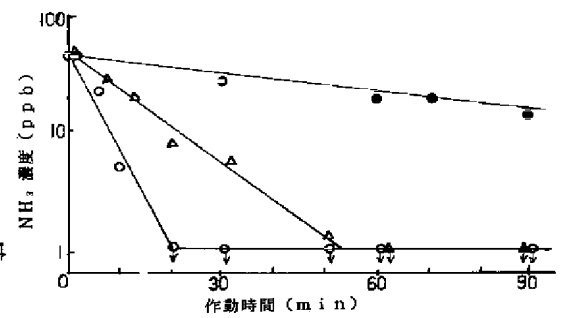
【図11】



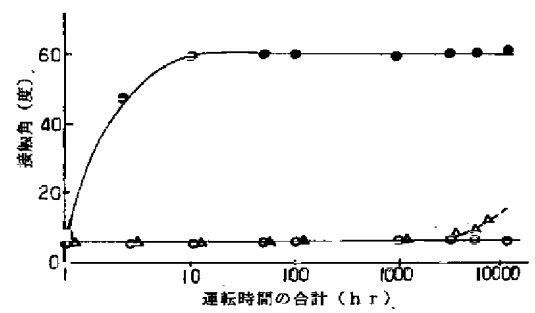
【図12】



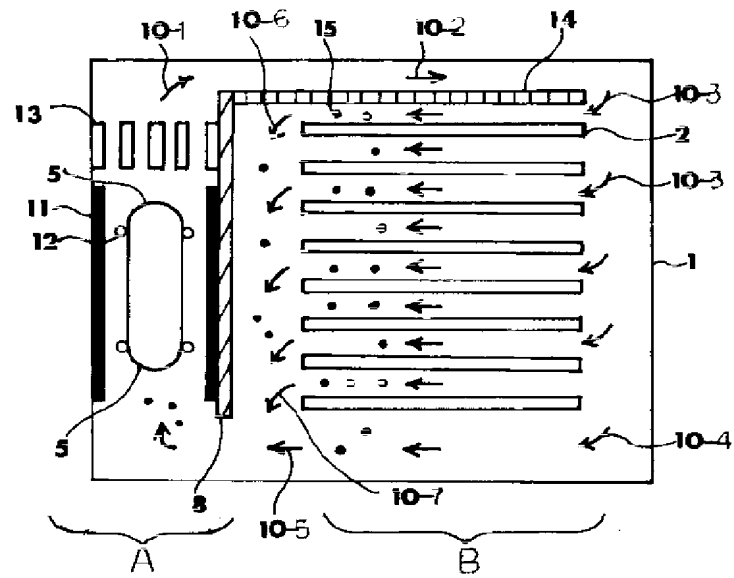
【図13】



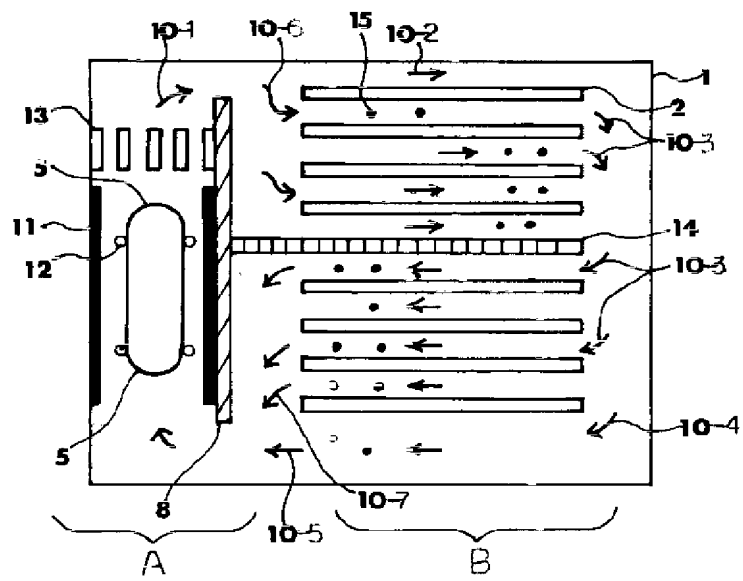
【図14】



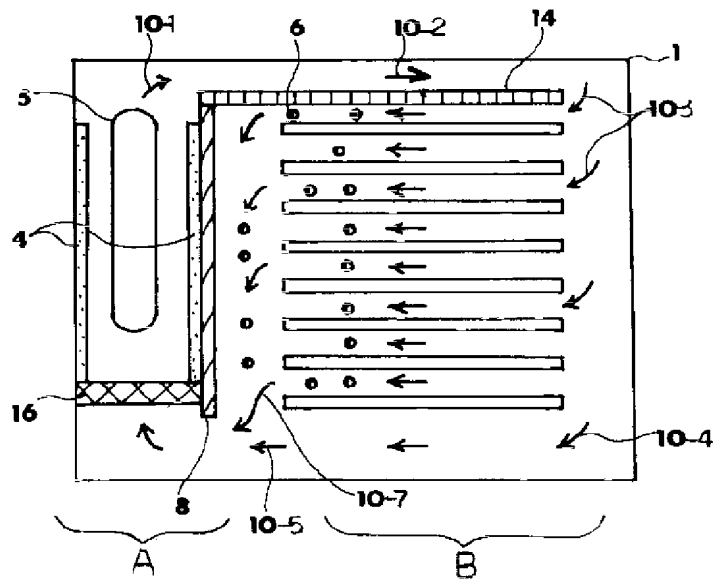
【例3】



【図4】



【図7】



【図8】

